

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>A61K 7/42, 7/48</b></p>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/66897</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/04146</b> (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 1999 (16.06.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 27 624.9        20. Juni 1998 (20.06.98)        DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNROCK, Uwe [DE/DE]; Lärchenweg 33, D-23866 Nahe (DE). MAX, Heiner [DE/DE]; Von-Eicken-Strasse 18A, D-22529 Hamburg (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING CATECHINS OR GREEN TEA EXTRACT FOR SUN-TANNING  (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON EINEM GEHALT AN CATECHINEN ODER EINEM GEHALT AN EXTRAKT VON GRÜNEM TEE ALS HAUTBRÄNNUNGSMITTEL  (57) Abstract  <p>Catechins, gallic acid esters of catechins or aqueous or organic extracts of plants or plant parts containing catechins or gallic acid esters of catechins, for example leaves of the <i>Theaceae</i> plant family, in particular of the species <i>Camellia sinensis</i> (green tea), or their typical constitutive elements (such as, for example, polyphenols, catechin, caffeine, vitamins, sugar, minerals, amino acids, lipids) are used to intensify the natural pigmentation of the skin or to stimulate human skin melanogenesis.</p>		
(57) Zusammenfassung  <p>Verwendung von Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder wässriger bzw. organischer Extrakte aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen, beispielsweise den Blättern der Pflanzenfamilie Theaceae, insbesondere der Spezies <i>Camelia sinensis</i> (grüner Tee) bzw. deren typische Inhaltsstoffe (wie z.B. Polyphenole bzw. Catechine, Coffein, Vitamine, Zucker, Mineralien, Aminosäuren, Lipide), zur Verstärkung der natürlichen Hautbräunung bzw. zur Stimulierung der Melanogenese der menschlichen Haut.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

### VERWENDUNG VON EINEM GEHALT AN CATECHINEN ODER EINEM GEHALT AN EXTRAKT VON GRÜNEM TEE ALS HAUTBRÄNNUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Bräunung der Haut, insbesondere solche welche gleichzeitig Schutz gegen UV-Strahlung bieten.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoösäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung

zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher photo-toxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

UV-A-Strahlung kann ferner Hautschädigungen hervorrufen, indem das hauteigene Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Die Pigmentierung der menschlichen Haut, wird im wesentlichen durch die Gegenwart von Melanin bewirkt. Melanin und dessen Abbauprodukte (Melanoide), Carotin, Durchblutungsgrad sowie die Beschaffenheit und Dicke des Stratum

corneum und andere Hautschichten lassen Hautfarbtöne von praktisch weiß (bei verringerter Füllung oder bei Fehlen der Blutgefäße) oder gelblich über hellbraun-rötlich, bläulich bis braun verschiedener Nuancen und schließlich beinahe schwarz erscheinen. Die einzelnen Hautregionen zeigen aufgrund unterschiedlicher Melanin-Mengen unterschiedliche Tiefe der Farbtonung.

Das natürliche Melanin schützt die Haut vor eindringender UV-Strahlung. Die Anzahl der in den Melanocyten produzierten Melanin-Granula entscheidet über Hell- oder Dunkelhäutigkeit. Bei starker Pigmentierung (z.B. bei Farbigen, aber auch bei Hellhäutigen nach einiger UV-Bestrahlung) ist Melanin auch im Stratum spinosum und sogar im Stratum corneum festzustellen. Es schwächt die UV-Strahlung um bis zu ca. 90%, bevor diese das Corium erreicht.

Je nach Lichtempfindlichkeit werden in der Regel folgende Hauttypen unterschieden:

Hauttyp I bräunt nie, bekommt immer einen Sonnenbrand.

Hauttyp II bräunt kaum, bekommt leicht einen Sonnenbrand.

Hauttyp III bräunt durchschnittlich gut.

Hauttyp IV bräunt leicht und anhaltend, bekommt fast nie Sonnenbrand.

Hauttyp V dunkle, oft fast schwarze Haut, bekommt nie Sonnenbrand.

Die natürliche Abschirmung der schädlichen UV-Strahlung ist ein handfester Vorteil der natürlichen Hautbräunung. Seit einigen Jahrzehnten gilt darüber hinaus eine „gesunde“ Hautfarbe als Zeichen von insbesondere sportlicher Aktivität und wird daher von einer breiten Verbraucherschicht als erstrebenswert erachtet. Vertreter der Hauttypen I und II, die sich einer solchen Hauttönung erfreuen wollen, sind daher ohnehin auf selbstbräunende Präparate angewiesen. Aber auch Vertreter des Hauttyps III, die sich nicht allzusehr den Risiken des Sonnenbades aussetzen und trotzdem gebräunt aussehen wollen, sind dankbare Zielgruppen für selbstbräunende Zubereitungen.

Künstliche Hautbräunung läßt sich auf kosmetischem bzw. medizinischem Wege bewirken, wobei im wesentlichen folgende Ansätze eine Rolle spielen:

Durch regelmäßige Einnahme von Carotin-Präparaten wird Carotin im Unterhaut-Fettgewebe gespeichert, die Haut färbt sich allmählich orange bis gelbbraun.

Mit Hilfe abwaschbarer Make-up-Präparate kann eine leichte Hauttönung erzielt werden (z.B. Extrakte aus frischen grünen Walnußschalen, Henna)

Die Anfärbung kann auch auf dem Wege der chemischen Veränderung der Hornschicht der Haut mit sogenannten selbstbräunenden Zubereitungen erfolgen. Wichtigster Wirkstoff ist das Dihydroxyaceton (DHA). Die auf diese Weise erzielte Hautbräunung ist nicht abwaschbar und wird erst mit der normalen Abschuppung der Haut (nach ca. 10–15 Tagen) entfernt. Dihydroxyaceton kann als Ketotriose bezeichnet werden und reagiert als reduzierender Zucker mit den Aminosäuren der Haut bzw. den freien Amino- und Imino-Gruppen des Keratins über eine Reihe von Zwischenstufen im Sinne einer Maillard-Reaktion zu braungefärbten Stoffen, sogenannten Melanoiden, welche gelegentlich auch Melanoidine genannt werden.

Ein Nachteil der Bräunung mit Dihydroxyaceton liegt darin, daß die mit ihm gebräunte Haut im Gegensatz zu „sonnengebräunter“ Haut nicht gegen Sonnenbrand geschützt ist.

Ein weiterer Nachteil von Dihydroxyaceton besteht darin, daß es, insbesondere unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung, wenn auch in meist geringen Mengen Formaldehyd abspaltet. Es war daher ein dringender Bedarf Wege aufzuweisen, auf welchen der Zersetzung von Dihydroxyaceton wirksam begegnet werden kann.

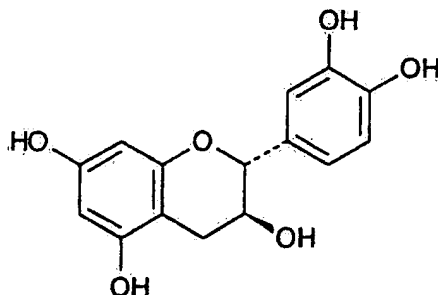
Den Nachteilen des Standes der Technik abzuweichen, war also Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß die Verwendung von Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder wäßriger bzw. organischer Extrakte aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen,

beispielsweise den Blättern der Pflanzenfamilie Theacea, insbesondere der Spezies *Camellia sinensis* (Grüner Tee) bzw. deren typische Inhaltsstoff (wie z.B. Polyphenole bzw. Catechine, Coffein, Vitamine, Zucker, Mineralien, Aminosäuren, Lipide), zur Verstärkung der natürlichen Hautbräunung bzw. zur Stimulierung der Melanogenese der menschlichen Haut den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

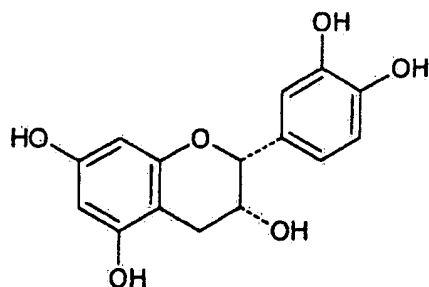
Catechine stellen eine Gruppe von Verbindungen dar, die als hydrierte Flavone oder Anthocyanidine aufzufassen sind. Die Catechine bilden die Grundsubstanz einer Reihe natürlicher oligo- oder polymerer Gerbstoffe, z. B. im Tee. Sie kommen zusammen mit anderen Phenolen in vielen Obstarten vor und sind an der durch Phenoxidasen katalysierten Bräunung von Druck- und Schnittstellen (z. B. bei Äpfeln) beteiligt.

Der Grundkörper, das „Catechin“ (Catechol, 3,3',4',5,7-Flavanpentaol, 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-chroman-3,5,7-triol) ist weitverbreitet in Pflanzen und kommt beispielsweise im Catechu vor. Es ist durch die Strukturformel



gekennzeichnet.

Das Epicatechin ((2R,3R)-3,3',4',5,7-Flavanpentaol) stellt ein Epimeres des Catechins dar und ist durch die Strukturformel



gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäßen Aufgaben werden ebenfalls gelöst durch kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend pflanzliche Auszüge mit einem Gehalt an Catechinen, insbesondere solche Zubereitungen, die Extrakte des grünen Tees enthalten.

Tee stammt ausschließlich aus Blättern, Blattknospen und zarten Stielen des Teestrauches (*Camellia sinensis* L.), die nach Verfahren wie Welken, Rollen, Fermentieren, Zerkleinern und Trocknen bearbeitet werden. Schwarzer Tee ist ein fermentierter Tee, Oolong-Tee ist ein halb fermentierter Tee, dessen Blätter nach Welken u. Rollen nur die Hälfte der sonst üblichen Zeit fermentiert und anschließend getrocknet werden. Grüner Tee ist ein unfermentiertes Erzeugnis, dessen Blätter blanchiert, gerollt und unter Erhalt der natürlichen Blattfarbstoffe getrocknet werden.

Die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe der Teeblätter schwankt je nach Herkunft und Behandlung beträchtlich. Im Durchschnitt enthält schwarzer Tee 18,9% Catechine und Catechin-Gerbstoffe, 16,6% Proteine, 2,7% Coffein, 10,2% andere Stickstoffverbindungen, 4,6% Oligosaccharide, 0,6% Stärke, 11,9% Pektin, 7,9% Cellulose und 6,1% Lignin. Frische Blätter weisen im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung auf, enthalten jedoch mehr Catechine (26%), weniger Stickstoffverbindungen (8,7%, bei gleichem Coffein-Gehalt) sowie 0,8% Inosit. In den Polyphenol-Gerbstoffen finden sich zu etwa 80% Catechine (Hauptbestandteil Galloyl-(–)-epigallocatechin).

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Extrakte aus Blättern der Pflanzen der Ordnung Theales mit der Familie Theaceae, insbesondere der Spezies *Camellia*



spec., ganz besonders der Teesorten *Camellia sinensis*, *C. assamica*, *C. taliensis* bzw. *C. irrawadiensis* und Kreuzungen aus diesen mit beispielsweise *Camellia japonica* die Aktivität der Melanozyten der menschlichen Haut steigern und die natürliche Hautbräunung verstärken.

Außer den Catechinen (beispielsweise Catechin und Epicatechin) enthält grüner Tee ferner die Gallensäureester dieser Wirkstoffe, welche ebenfalls erfindungsgemäß wirksam sind.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Hautpflegeprodukte 0,0001 - 20 Gewichtsprozent an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder an wäßrigen bzw. organischen Extrakten aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen, vorzugsweise Polyphenole bzw. Catechine aus der Gruppe (-)-Catechin, (+)-Catechin, (-)-Catechingallat, (-)-Gallocatechingallat, (+)-Epicatechin, (-)-Epicatechin, (-)-Epicatechingallat, (-)-Epigallocatechin, (-)-Epigallocatechingallat.

Bevorzugt enthalten kosmetische oder dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung 0,001 - 10 Gew.-% an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder an wäßrigen bzw. organischen Extrakten aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zubereitungen.

Ganz besonders bevorzugt enthalten kosmetische oder dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung 0,01 - 1 Gew.-% an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder an wäßrigen bzw. organischen Extrakten aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß können die kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der

Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen erfindungsgemäß in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können erfindungsgemäß kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Es ist auch von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Antioxidantien zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Au-

rothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall-)Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen

aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerin-

ester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atom n. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyl-dodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoleicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridacylisonanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

- Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethyl-ether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Die Gesamtmenge an Dibenzoylmethanen, insbesondere 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an Campherderivaten, insbesondere 4-Methylbenzyliden-campher und oder Benzylidencampher, in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an Triazinderivaten, insbesondere 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltrimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten außerdem vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ), Mangans (z.B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z.B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von  $\text{TiO}_2$ .

Die anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß in hydrophober Form vor, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



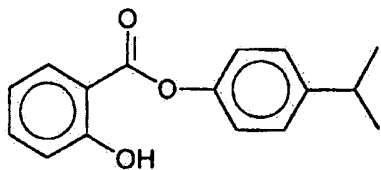


erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

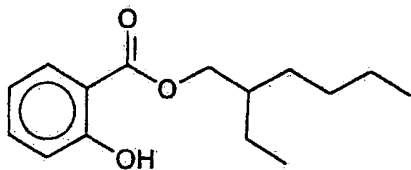
Vorteilhafte TiO<sub>2</sub>-Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 10,0, insbesondere 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

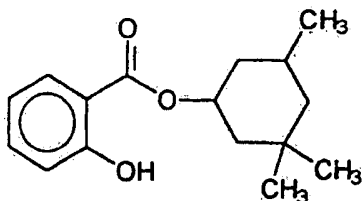
Ferner kann erfindungsgemäß gegebenenfalls von Vorteil sein, die Zubereitungen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu versehen, beispielsweise bestimmten Salicylsäurederivaten wie



(4-Isopropylbenzylsalicylat),



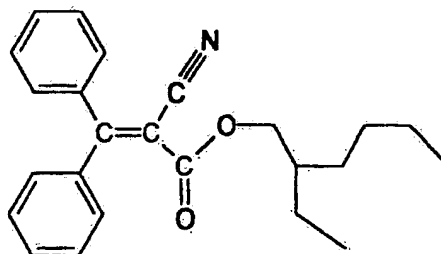
(2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat),



(Homomenthylsalicylat).

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Salicylsäurederivaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Wenn Ethylhexylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 2,5 Gew.-% zu wählen. Wenn Homomenthylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5,0 Gew.-% zu wählen.

Noch eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende zusätzliche Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung UVINUL® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

**Beispiel 1**

W/O Creme

	Gew. %
Paraffinöl (DAB 9)	10,00
Petrolatum	4,00
Wollwachsalkohol	1,00
PEG-7-Hydriertes Rizinusöl	3,00
Aluminiumstearat	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Glycerin	2,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	0,20
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 2**

W/O Lotion

	Gew.-%
Paraffinöl (DAB 9)	20,00
Petrolatum	4,00
Glucoseseisquiosstearat	2,00
Aluminiumstearat	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,30
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,00
Glycerin	5,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	0,50
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 3****O/W Lotion**

	<b>Gew.-%</b>
Paraffinöl (DAB 9)	8,00
Isopropylpalmitat	3,00
Petrolatum	4,00
Cetylstearylalkohol	2,00
PEG 40 Rizinusöl	0,50
Natriumcetylstearylsulfat	0,50
Natrium Carbomer	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Glycerin	3,00
$\alpha$ -Tocopherol	0,20
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	0,05
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 4****O/W Creme**

	<b>Gew.-%</b>
Paraffinöl (DAB 9)	7,00
Avocadoöl	4,00
Glycerylmonostearat	2,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,80
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,50
Natriumlactat	3,00
Glycerin	3,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	3,00
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 5****Liposomenhaltiges Gel**

	<b>Gew.-%</b>
Lecithin	6,00
Schibutter	3,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
$\alpha$ -Tocopherol	0,20
Mg-ascobylphosphat	0,80
Natriumcitrat	0,50
Glycin	0,20
Harnstoff	0,20
Natrium PCA	0,50
Hydrolysiertes Kollagen	2,00
Xanthan Gummi	1,40
Sorbitol	3,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	1,20
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 6****Sonnenschutzemulsion**

	<b>Gew.-%</b>
Cyclomethicon	2,00
Cetyldimethicon Copolyol	0,20
PEG 22-Dodecyl Copolymer	3,00
Paraffinöl (DAB 9)	2,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	5,80
Octylmethoxycinnamat	5,80
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	4,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,25
Epigallocatechingallat	0,50
$\alpha$ -Tocopherylacetat	0,50
ZnSO <sub>4</sub>	0,70
Na <sub>4</sub> EDTA	0,30
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispi 17****Sonnenschutzemulsion**

	<b>Gew.-%</b>
Cyclomethicon	2,00
Cetylstearylalkohol + PEG 40-hydriertes Rizinusöl + Natrium Cetylstearylsulfat	2,50
Glyceryllanolat	1,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	0,10
Laurylmethicon Copolyol	2,00
Octylstearat	3,00
Rizinusöl	4,00
Glycerin	3,00
Acrylamid/Natriumacrylat Copolymer	0,30
Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	0,50
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,10
Epigallocatechingallat	0,20
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,00
Na <sub>3</sub> HEDTA	1,50
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Mg-Ascorbylphosphat	0,50
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 8****Sonnenschutzemulsion**

	<b>Gew.-%</b>
Cyclomethicon	2,00
Cetylstearylalkohol +PEG 40-hydriertes	2,50
Rizinusöl +Natrium Cetylstearylsulfat	
Glyceryllanolat	1,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	0,10
Laurylmethicon Copolyol	2,00
Octylstearat	3,00
Rizinusöl	4,00
Glycerin	3,00
Acrylamid/Natriumacrylat Copolymer	0,30
Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	0,75
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Na <sub>3</sub> HEDTA	1,50
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Epigallocatechingallat	3,00
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 9****Sprayformulierung**

	<b>Gew.-%</b>
Epigallocatechingallat	0,30
Dihydrorobinetin	0,80
Ethanol	28,20
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Propan/Butan 25/75	ad 100,00



**Beispiel 10****W/O Creme**

	<b>Gew. %</b>
Paraffinöl (DAB 9)	10,00
Petrolatum	4,00
Wollwachsalkohol	1,00
PEG-7-Hydriertes Rizinusöl	3,00
Aluminiumstearat	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Glycerin	2,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	0,20
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 11****W/O Lotion**

	<b>Gew.-%</b>
Paraffinöl (DAB 9)	20,00
Petrolatum	4,00
Glucoseseisquiosstearat	2,00
Aluminiumstearat	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,30
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,00
Glycerin	5,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	0,50
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 12**

O/W Lotion

	Gew.-%
Paraffinöl (DAB 9)	8,00
Isopropylpalmitat	3,00
Petrolatum	4,00,
Cetylstearylalkohol	2,00
PEG 40 Rizinusöl	0,50
Natriumcetylstearylsulfat	0,50
Natrium Carbomer	0,40
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Glycerin	3,00
$\alpha$ -Tocopherol	0,20
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	0,05
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 13**

O/W Creme

	Gew.-%
Paraffinöl (DAB 9)	7,00
Avocadoöl	4,00
Glycerylmonostearat	2,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,80
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,50
Natriumlactat	3,00
Glycerin	3,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	3,00
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 14****Liposomenhaltiges Gel**

	<b>Gew.-%</b>
Lecithin	6,00
Schibutter	3,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
$\alpha$ -Tocopherol	0,20
Mg-ascobylphosphat	0,80
Natriumcitrat	0,50
Glycin	0,20
Harnstoff	0,20
Natrium PCA	0,50
Hydrolysiertes Kollagen	2,00
Xanthan Gummi	1,40
Sorbitol	3,00
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	1,20
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 15****Sonnenschutzemulsion**

	<b>Gew.-%</b>
Cyclomethicon	2,00
Cetyldimethicon Copolyol	0,20
PEG 22-Dodecyl Copolymer	3,00
Paraffinöl (DAB 9)	2,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	5,80
Octylmethoxycinnamat	5,80
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	4,00
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,25
Extrakt von grünem Tee	0,50
$\alpha$ -Tocopherylacetat	0,50
ZnSO <sub>4</sub>	0,70
Na <sub>4</sub> EDTA	0,30
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 16****Sonnenschutzemulsion**

	Gew.-%
Cyclomethicon	2,00
Cetylstearylalkohol + PEG 40-hydriertes Rizinusöl + Natrium Cetylstearylsulfat	2,50
Glycerylanolat	1,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	0,10
Laurylmethicon Copolyol	2,00
Octylstearat	3,00
Rizinusöl	4,00
Glycerin	3,00
Acrylamid/Natriumacrylat Copolymer	0,30
Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	0,50
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,10
Extrakt von grünem Tee	0,20
$\alpha$ -Tocopherylacetat	1,00
Na <sub>3</sub> HEDTA	1,50
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Mg-Ascorbylphosphat	0,50
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 17****Sonnenschutzemulsion**

	Gew.-%
Cyclomethicon	2,00
Cetylstearylalkohol +PEG 40-hydriertes Rizinusöl +Natrium Cetylstearylsulfat	2,50
Glyceryllanolat	1,00
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	0,10
Laurylmethicon Copolyol	2,00
Octylstearat	3,00
Rizinusöl	4,00
Glycerin	3,00
Acrylamid/Natriumacrylat Copolymer	0,30
Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butyl-methoxy-dibenzoylmethan	0,75
$\alpha$ -Glucosylrutin	0,50
Na <sub>3</sub> HEDTA	1,50
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Extrakt von grünem Tee	3,00
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 18****Sprayformulierung**

	Gew.-%
Extrakt von grünem Tee	0,30
Dihydrorobinetin	0,80
Ethanol	28,20
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Propan/Butan 25/75	ad 100,00

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen oder wäßriger bzw. organischer Extrakte aus Pflanzen oder Pflanzenteilen, die einen Gehalt an Catechinen oder Gallensäureestern von Catechinen aufweisen, beispielsweise den Blättern der Pflanzenfamilie Theaceae, insbesondere der Spezies *Camellia sinensis* (grüner Tee) bzw. deren typische Inhaltsstoffe (wie z.B. Polyphenole bzw. Catechine, Coffein, Vitamine, Zucker, Mineralien, Aminosäuren, Lipide), zur Verstärkung der natürlichen Hautbräunung bzw. zur Stimulierung der Melanogenese der menschlichen Haut.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Catechine gewählt wird oder werden aus der Gruppe (-)-Catechin, (+)-Catechin, (-)-Catechin Gallat, (-)-Gallocatechin Gallat, (+)-Epicatechin, (-)-Epicatechin, (-)-Epicatechin Gallat, (-)-Epigallocatechin, (-)-Epigallocatechin Gallat.
3. Verwendung nach Anspruch 1, in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen enthaltend pflanzliche Auszüge mit einem Gehalt an Catechinen, insbesondere solchen Zubereitungen, die Extrakte des grünen Tees enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 99/04146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 515 773 A (HERLIHY) 7 May 1985 (1985-05-07) the whole document	1,2
X	US 4 708 865 A (TURNER) 24 November 1987 (1987-11-24) the whole document	1,2
X	FR 2 734 478 A (BERKEM) 29 November 1996 (1996-11-29) the whole document	1-3
X	FR 2 687 572 A (L'OREAL) 27 August 1993 (1993-08-27) the whole document	1,2
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1999

Date of mailing of the international search report

07/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 99/04146

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 306 486 A (MC COOK ET AL.) 26 April 1994 (1994-04-26) the whole document	1-3
X	STN, Datenbasenlieferant, Karlsruhe, DE, Chemical Abstracts, Band 123, AN=237546 siehe die Zusammenfassung XP002123681 & JP 07 196466 A (SUNSTAR KK)	1-3
X	EP 0 810 222 A (BERKEM) 3 December 1997 (1997-12-03) claims 1,11-13	1,2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04146

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4515773	A	07-05-1985	NONE	
US 4708865	A	24-11-1987	NONE	
FR 2734478	A	29-11-1996	NONE	
FR 2687572	A	27-08-1993	NONE	
US 5306486	A	26-04-1994	AU 6141994 A WO 9420066 A ZA 9401172 A	26-09-1994 15-09-1994 21-08-1995
EP 810222	A	03-12-1997	FR 2749303 A CA 2202297 A JP 10045611 A US 5928646 A	05-12-1997 30-11-1997 17-02-1998 27-07-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04146

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A61K7/42 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen.

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 515 773 A (HERLIHY) 7. Mai 1985 (1985-05-07) das ganze Dokument	1,2
X	US 4 708 865 A (TURNER) 24. November 1987 (1987-11-24) das ganze Dokument	1,2
X	FR 2 734 478 A (BERKEM) 29. November 1996 (1996-11-29) das ganze Dokument	1-3
X	FR 2 687 572 A (L'OREAL) 27. August 1993 (1993-08-27) das ganze Dokument	1,2
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/12/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt; P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Fischer, J.P.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04146

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 306 486 A (MC COOK ET AL.) 26. April 1994 (1994-04-26) das ganze Dokument ----	1-3
X	STN, Datenbasenlieferant, Karlsruhe, DE, Chemical Abstracts, Band 123, AN=237546 siehe die Zusammenfassung XP002123681 & JP 07 196466 A (SUNSTAR KK) -----	1-3
X	EP 0 810 222 A (BERKEM) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) Ansprüche 1,11-13 -----	1,2

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04146

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4515773	A	07-05-1985	KEINE		
US 4708865	A	24-11-1987	KEINE		
FR 2734478	A	29-11-1996	KEINE		
FR 2687572	A	27-08-1993	KEINE		
US 5306486	A	26-04-1994	AU	6141994 A	26-09-1994
			WO	9420066 A	15-09-1994
			ZA	9401172 A	21-08-1995
EP 810222	A	03-12-1997	FR	2749303 A	05-12-1997
			CA	2202297 A	30-11-1997
			JP	10045611 A	17-02-1998
			US	5928646 A	27-07-1999